

PAT-NO: JP401057685A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 01057685 A
TITLE: FORMATION OF SUPERCONDUCTING THIN FILM
PUBN-DATE: March 3, 1989

INVENTOR-INFORMATION:

NAME
ONO, TOSHIYUKI
KOZONO, YUZO
KOMURO, MATAHIRO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
HITACHI LTD	N/A

APPL-NO: JP62212784

APPL-DATE: August 28, 1987

INT-CL (IPC): H01L039/24, C04B041/80 , H01B013/00 , H01B012/06

US-CL-CURRENT: 505/741, 505/780 , 505/951

ABSTRACT:

PURPOSE: To form a superconducting thin film by a process capable of preventing fluorine from being eliminated by a method wherein a thin film body to be a superconducting thin film, containing transition metal, oxygen and fluorine, is formed and then exposed to fluorine plasma to contain fluorine.

CONSTITUTION: In order to form a superconducting thin film in composition of element containing transition metal, oxygen and fluorine is contained by exposing the thin film to fluorine plasma after forming a thin film body to be said superconducting thin film. For example, a sintered target in composition of YBa<SB>3</SB>Cu<SB>9</SB>O<SB>7</SB> is mounted on a high-frequency sputtering device; a mixed gas of O<SB>2</SB> and Ar is led in holding the surface temperature of SrTiO<SB>3</SB> substrate at 200°C and a Y-Ba-Cu-O film is deposited by high-frequency glow discharge. Finally, said Y-Ba-Cu-O film is fluorine plasma-processed, after annealing process at 980°C in O<SB>2</SB> atmosphere, in a vacuum vessel held at 200°C in fluorine plasma atmosphere by leading-in mixed gas of Ar and Fe<SB>2</SB> as well as the glow discharge.

COPYRIGHT: (C)1989, JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-57685

⑬ Int.Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和64年(1989)3月3日
 H 01 L 39/24 Z A A B-8728-5F
 C 04 B 41/80 Z A A B-7412-4G
 H 01 B 13/00 H C U Z-8222-5E
 // H 01 B 12/06 Z A A 8623-5E 審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 超伝導薄膜の形成方法

⑯ 特 願 昭62-212784

⑰ 出 願 昭62(1987)8月28日

⑱ 発 明 者 大 野 俊 之 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

⑲ 発 明 者 小 園 裕 三 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

⑳ 発 明 者 小 室 又 洋 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

㉑ 出 願 人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

㉒ 代 理 人 弁理士 小川 勝男 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

超伝導薄膜の形成方法

2. 特許請求の範囲

1. 遷移金属、酸素、およびふつ素を含む元素により構成される超伝導薄膜の形成方法において、前記超伝導薄膜となる薄膜体形成後にその薄膜をふつ素プラズマ中にさらすことによりふつ素を含有せしめることを特徴とする超伝導薄膜の形成方法。

2. 前記超伝導薄膜の構成元素として、イットリウム(Y)、バリウム(Ba)、銅(Cu)を含むことを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の超伝導薄膜の形成方法。

3. 前記超伝導薄膜の構成元素として、ランタン(La)、銅(Cu)を含むことを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の超伝導薄膜の形成方法。

4. 前記ふつ素プラズマがふつ素ガス(Fs)あるいはふつ素ガスと不活性ガスを含むガスよりな

(1)

ることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の超伝導薄膜の形成方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は超伝導現象をもつ薄膜材料の形成方法に関する。

〔従来の技術〕

1986年に銅、酸素を含む焼結体において高い転移温度をもつ超伝導体が発見されて以来、さらに高い転移温度をもつ超伝導体の探索が盛んに行なわれている。これらの物質は銅、酸素を母体とし、これに例えばイットリウムや希土類元素、アルカリ土類元素などが加わった酸化物であるが、尚、これにふつ素を加えることにより転移温度が絶対温度168度(摂氏零下105度)にまで上昇することが報告されている。高い転移温度を得ることを目的としたこれらの材料探索はフィジカル レビュー レターズ(Physical Review Letters)第58巻第24号2579ページで述べられているように、主として焼結体により行な

(2)

われているが、将来の機能性デバイスへの応用を考えると、上記の高い転移温度をもつ物質を薄膜化することが重要である。

上記の超伝導体の薄膜を形成するには、例えば酸化マグネシウム (MgO) やチタン酸ストロンチウム ($STiO_3$) などの基板の上にスパッタリング法や電子ビーム蒸着法などによつて薄膜を形成するのが一般的であるが、超伝導特性には組成の制御が最も重要である。薄膜形成の際の組成の制御は、金属元素については、スパッタリングのターゲットに用いる焼結体中の金属成分の比をコントロールしたり、多元蒸着法を用いて各々の蒸発量によつてコントロールしたりする方法が用いられている。また酸素およびふつ素についてはターゲットや蒸着原料中に含有される上記金属の酸化物あるいはふつ化合物の量を制御することにより、あるいは酸素についてはスパッタリング雰囲気や蒸着雰囲気中の酸素分圧をコントロールする方法が用いられている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

(3)

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、このような問題に対処するために提案されたものであり、十分なアニーリングにより結晶性が高められた結果生ずるふつ素組成の設計値からの減少分を、薄膜をふつ素プラズマ雰囲気下に所定時間さらすことによつてふつ素をとりこみ補うものである。この際、プラズマ雰囲気中にさらす時間（プラズマ処理時間）やプラズマを形成するふつ素ガス分圧をコントロールすることにより、膜にとりこまれるふつ素量の微妙なコントロールが可能である。また、基板を適当な温度に加熱することにより、とりこまれるふつ素の分布を均一にすることも可能であり、あるいはアニーリングとある程度併用することも可能である。また、酸素プラズマ処理と組合わせることにより、酸素、ふつ素の組成制御を独立に行なうことができる。このように、プラズマ処理によつてふつ素の減少分を補う手段を酸素の場合のそれと独立に得たことにより、酸素およびふつ素の欠損を気にすることなくアニーリングを適切な条件で十分行

(5)

上記のような方法による超伝導薄膜の組成制御は金属元素については、ある程度達成されるが酸素およびふつ素についてはこれらの成分比が金属元素と独立に決められなかつたり、あるいは成膜中にガスより導入せしめる場合においても、ガス分圧による含有組成の制御は難しい。仮に、蒸着あるいはスパッタリングした膜において組成制御がうまくいったとしても、通常このような膜はアモルファス状態であり、このままでは良好な特性が出ないために、900～1100℃程度の温度によりアニーリングにより膜の結晶性を高める必要がある。しかしながら、このアニーリングを行なうことにより膜中の酸素、ふつ素が脱離してしまうという問題が生じる。従来、酸素の脱離を防ぐため、あるいは酸素組成を所定の値にするために、酸素雰囲気中でのアニーリングや酸素プラズマ処理などの方法があるが、それらとは独立にふつ素の組成制御を行なうことが必要である。

本発明の目的は、ふつ素の脱離を防止できる超伝導薄膜の形成方法を提供するにある。

(4)

つて結晶性を十分高めることが可能である。また、アニーリングと上記の二種類のプラズマ処理とを交互にくり返し行なうことによつて膜質をさらに高めることも可能となる。

本発明に用いるプラズマ雰囲気を形成するガスとしては、ふつ素ガス単一でもよいし、ふつ素とアルゴンなどの不活性ガスとの混合ガスを用いてもよい。あるいは構成元素としてふつ素を含む適当なガスを用いることも考えられる。

本発明は、プラズマ雰囲気下にさらすものが単に基板上に堆積した薄膜だけとは限らない。焼結体であっても十分薄いものであるならば十分効果はある。プラズマ雰囲気中におかれる条件を例えば表、裏両面同時にプラズマにさらされるようにすればプラズマ処理の効率を高めることが可能である。また、厚さの厚い薄膜あるいは焼結体を所定時間プラズマ処理することにより、表面側より所定の厚さだけふつ素を供与することが可能であり、表面付近にのみ超伝導現象をもつ材料を形成することも可能である。あるいは厚さ方向のふつ

(6)

素濃度分布を意図的に作ることで膜あるいは焼結体の表面側と内部とで、転移温度の異なる超伝導材料を形成することも可能であり、ある種のスイッチングデバイス等への応用が考えられる。

〔作用〕

前記のようなふつ素プラズマ処理の方法を用いることにより、超伝導薄膜中のふつ素濃度の制御が容易になり、高品質な膜を形成することが可能になる。また従来になく超伝導薄膜材料を形成することも可能になる。

〔実施例〕

以下、本発明を実施例を用いて説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。超伝導薄膜の成膜方法としてはスパッタリング法、電子ビーム（蒸着）法あるいはモレキュラ ビーム エピタキシ（MBE）装置を用いた方法である。

1) 高周波スパッタリング装置にイットリウム、バリウム、銅、酸素からなる焼結体ターゲットを装着する。この焼結体ターゲットの組成は、 YBaCuO_7 となるように調整する。ターゲットの

(7)

処理を行う。処理時間を10分、40分、160分、320分とし、各々を試料(b),(c),(d),(e)とする。また、まったくプラズマ処理を施さないものを試料(a)とする。

4) 試料(a)～(e)について四端子法により比抵抗を測定する。比抵抗の測定は室温より液体ヘリウム温度（絶対温度4.2度）の範囲で行なう。この結果を第1図に示す。これより試料(d)すなわち160分程度プラズマ処理を施したものはプラズマ処理を施さないものに比べて超伝導特性が改善されていることがわかる。

なお、本発明による方法を用いれば、薄膜表面より特定深さの領域にのみふつ素を含有せしめることが可能であり、転移温度の異なる二層の超伝導薄膜層からなる積層型の超伝導薄膜を形成することができる。これを第2図に示す。第2図は、基板3上に例えばイットリウム、バリウム、銅、酸素からなる転移温度が絶対温度90度であるところの超伝導層2、プラズマ処理によりこれにふつ素を含有させ、転移温度が絶対温度110度で

(9)

対向位置に SrTiO_3 基板を固定し、 1×10^{-6} Torr程度にまで排気した後、基板の表面温度を200℃に保ちつつ、酸素(O_2)、アルゴン(Ar)の混合ガスを 5×10^{-3} Torrの圧力まで導入する。この時のガス比は $\text{O}_2 / (\text{Ar} + \text{O}_2) = 0.1$ となるようにする。13.56 MHz、出力100 Wの高周波グロー放電により、Y-Ba-Cu-O膜を1 μmの厚みまで堆積する。このような手順によるY-Ba-Cu-O膜を5枚作製する。

2) 1)で作製した5枚のY-Ba-Cu-O膜を真空容器に入れ0.2気圧の O_2 雰囲気中で980℃に保ち、10時間アニーリングを行なう。

3) 2)でアニーリングを行つたY-Ba-Cu-O膜を真空容器中に200℃に保ち、アルゴンおよびふつ素の混合ガスを 2×10^{-2} Torrの圧力まで導入する。13.56 MHz、出力50 Wのグロー放電により、ふつ素プラズマ雰囲気を作り、前記のY-Ba-Cu-O膜をこれにさらすことによつてY-Ba-Cu-O膜のふつ素プラズマ

(8)

あるところの超伝導層1を備えたものを示している。

〔発明の効果〕

以上述べたように、本発明による方法を用いれば超伝導薄膜中に適当量のふつ素を含有せしめることが可能であり、それにより良好な超伝導特性を有する超伝導薄膜を得ることができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は試料(a)～(e)の比抵抗・温度特性図、第2図は積層型超伝導薄膜断面図である。

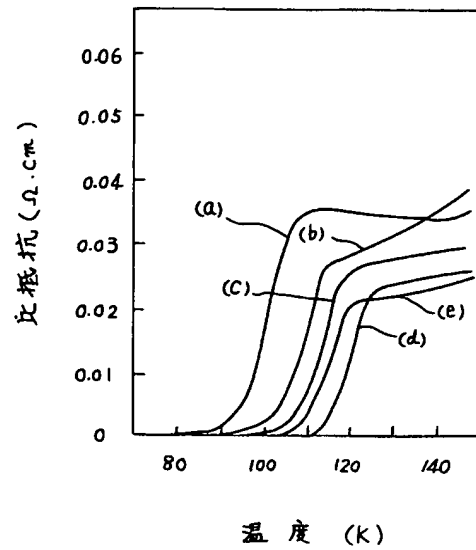
1…超伝導層、2…超伝導層、3…基板。

代理人 弁理士 小川勝男



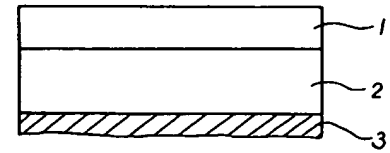
(10)

第 1 図



(a) 試料 (a) (d) 試料 (d)
 (b) 試料 (b) (e) 試料 (e)
 (c) 試料 (c)

第 2 図



1 超伝導層
 2 超伝導層
 3 基板